

(11)Publication number : 2002-226879  
(43)Date of publication of application : 14.08.2002

C10M107/34  
C10M145/36  
C10M173/02  
// C10N 20:00  
C10N 20:04  
C10N 30:00  
C10N 30:02  
C10N 30:06  
C10N 30:10  
C10N 30:12  
C10N 30:18  
C10N 40:02  
C10N 40:08  
C10N 40:24

(71)Applicant : SANYO CHEM IND LTD

(72)Inventor : IMAI TAKAKAZU  
OKAMOTO TAKESHI

Priority number : 2000366137    Priority date : 30.11.2000    Priority country : JP

(wherein, R1 is a residue resulted from eliminating q OH groups from a 1-8C q-hydric aliphatic alcohol; R2 is H or a 1-8C alkyl; A1 and A2 are each at least one 3C or 4C alkylene; k is 0 or an integer of  $\geq 1$ ; m and n are each an integer of  $\geq 1$ ; (m+n) is  $\geq 10$ ; p is an integer of  $\geq 1$ ; and q is an integer of 1-8).

$$R^1(CO_2)_2(COCH_2CH_2)_n(COCH_2CH_2)_m(CO_2R^2, OR^3, \text{Cl})$$

10.04.2002

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

## \* NOTICES \*

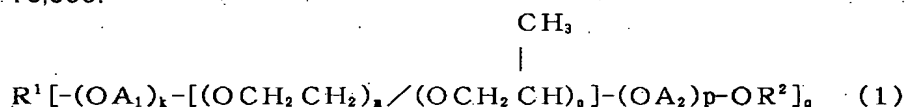
JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

## CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] Lubricant containing the polyether (E) whose HLB it is expressed with the following general formula (1), and is 8.5 or more and whose weight average molecular weight is 1,000-10,000.



As for the residue excluding [ R1 ] the fatty alcohol of q \*\* of carbon numbers 1-8 to q OH radicals, and R2, the carbon numbers of H or the alkyl group of carbon numbers 1-8, and A1 and A2 are one or more sorts of alkylene groups of 3 or 4 among [type. k is 0 or one or more integers, m and n are one or more integers, and m+n is ten or more. p is one or more integers and q is the integer of 1-8.

CH<sub>3</sub>  
|

$[(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_m / (\text{OCH}_2\text{CH})_n]$  はランダム結合である。qが2~8のと

k, m, n, p, and R2 of \*\* Even if the same, you may differ.]

[Claim 2] Lubricant according to claim 1 whose content of the oxyethylene unit in polyoxyalkylene chain (OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub> unit) is 30-90-mol %.

[Claim 3] Lubricant according to claim 1 or 2 whose R1 is the residue of 1 - trivalent fatty alcohol.

[Claim 4] a claim -- the lubricant constituent which consists of one or more sorts of additives chosen from the lubricant of a publication, water and an antioxidant, an extreme pressure additive, a rust-proofer, a defoaming agent, and an emulsifier one to 3 either.

[Translation done.]

## NOTICES \*

JP0 and NCIP1 are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

## DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to polyether system lubricant. It is related with polyether system water solubility lubricant excellent in a fluidity, lubricity, low foamability, and oil separability in more detail.

[0002]

[Description of the Prior Art] As for the metalworking fluid used for processing of polish, cutting, etc. of cutting oil, a sliding-surface lubricating oil, rolling oil, a drawing oil, a press oil, a forging oil, an aluminum disk, and a silicon wafer, and the basis used for drainage system lubricating oils, such as water-glycol system hydraulic oil, at a list, water solubility and lubricity are required. Conventionally, in order that the basis of a water-soluble polyether system may introduce an oxyethylene unit (it is henceforth written as EO unit), may perform water solubility-ization, in order to raise the solubility to water, and it may fill lubricity, molecular weight is made good [2000 or more things]. However, if, as for 100-mol % of a polyether, molecular weight exceeds [EO unit] 1000, a fluidity becomes scarce and handling nature is difficult. Moreover, the block copolymer of an oxypropylene unit (it is henceforth written as PO unit) and EO unit will also serve as a solid state, if molecular weight becomes 2500 or more. Although the polyether which EO unit and PO unit combined at random becomes liquefied even if molecular weight is large, there is foaming and it has the problem that separability with the sliding-surface oil of the straight-mineral-oil system to mix is bad.

[0003]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] This invention aims at offering lubricant excellent in a fluidity, lubricity, low foamability, and oil separability

[0004]

[Means for Solving the Problem] this invention persons reached this invention, as a result of inquiring wholeheartedly in view of the above-mentioned trouble. That is, this invention is a lubricant constituent which consists of one or more sorts of additives chosen from lubricant: containing the polyether (E) whose HLB is expressed with the following general formula (1), and is 8.5 or more and, whose weight average molecular weight is 1,000-10,000 and this lubricant, water and an antioxidant, an extreme pressure additive, a rust-proofer, a defoaming agent, and an emulsifier.



As for the residue excluding [R<sup>1</sup>] the fatty alcohol of q \*\* of carbon numbers 1-8 to q OH radicals, and R<sup>2</sup>, the carbon numbers of H or the alkyl group of carbon numbers 1-8, and A1 and A2 are one or more sorts of alkylene groups of 3 or 4 among [type, k is 0 or one or more integers, m and n are one or more integers, and m+n is ten or more, p is one or more integers, and q is the integer of 1-8.

http://www4.ipdl.ncipi.go.jp/cgi-bin/tran\_web.cgi.ejje

2005/11/21

will worsen.

[0012] A1 and A2 in a general formula (1) are one or more sorts chosen from the alkylene group of carbon numbers 3 or 4, for example, 1 and 2- and 1, 3-propylene radical, 1, 2-, 2, 3-, 1, 3-, 1 and 4, and an iso-butylene radical are mentioned. 1, 2-propylene radical, 1, and 4-butylene radical is [among these] desirable.

[0013] The HLB value of (E) in this invention is usually 8.5 or more. It is 8.8-17 preferably, and is 9-15 still more preferably. If the HLB value of (E) is smaller than 8.5, water solubility will worsen. In addition, an HLB value is a value by Oda style based on an organic conceptual diagram, and the count approach is indicated by "the technique [Showa 51 and Kougaskutoshu Co.] of emulsification and solubilization." Moreover, about the organic value and inorganic value for drawing an HLB value, it is computable using an inorganic nature machine table (report value of Showa 49, Fujita and others) given in "an organic conceptual-diagram-foundation and application - [Showa 59 Sankyo Publishing Co. Ltd.]"

[0014] It is based on weight-average-molecular-weight (Mw) [gel-permeation-chromatography (GPC) measurement of (E). The following is also made the same.] It is \*\*, and 1,000-10,000 and is 2,300-5,000 preferably [it is desirable, and ] to 2,000-6,000, and a pan: Less than by 1,000, if lubricity is poor and exceeds 10,000, kinematic viscosity will become high too much.

[0015] k in a general formula (1) is # which is 0 or one or more integers, and is 0 preferably, m, n, and p are one or more integers, and m+n is ten or more. Moreover, k, m, n, and p are integers of the range with which the above-mentioned molecular weight of (E) is filled. Lubricity worsens that m+n is less than ten. Content (mol %): [m/(k+m+n+p)] x100 of EO unit in [lubricity and a water-soluble point to ] polyoxyalkylene chain (it is desirable that they are 30-90, and a value used as especially 35-60. Water solubility and lubricity are good in the content of EO unit being more than 30 mol %, and oil separability is good in it being less than [90 mol %].

[0016] The content of the sum total of OA1 unit in the polyoxyalkylene chain which constitutes (E), and OA2 unit (mol %): [(k+p)/(k+m+n+p)] x100 As for 10-40, 8-50 are desirable still more desirable. The solubility to water is good in it being less than [50 mol %], and oil separability is good in it being more than 8 mol %, m/n ratios are 35 / 65 - 83/17 preferably, and are 40 / 60 - 5/25.

[0017] As a manufacturing method of the compound shown by the general formula (1) To the fatty alcohol of 1-8 \*\* of carbon numbers 1-8 expressed with R<sup>1</sup>[OH] q After usually adding the alkylene oxide of carbon numbers 3-4 as occasion demands to the bottom of pressurization under existence of a catalyst at 100-180 degrees C. Add ethylene oxide (it is henceforth written as EO), and propylene oxide (it is henceforth written as PO) at random, subsequently the alkylene oxide of carbon numbers 3-4 is made to add, and the method of obtaining a compound in case R<sup>2</sup> is H etc. is mentioned. The end of the alkylene oxide addition product furthermore obtained is alkyl-ether-ized, and a compound in case R<sup>2</sup> is an alkyl group can be manufactured.

[0018] Although added as alkylene oxide of the above-mentioned carbon numbers 3-4 after what is first added to fatty alcohol, and EO-PO random addition, all are mentioned for PO, 1, 2-, 2, 3- and 1, 3-butylene oxide, isobutylene oxide, a tetrahydrofuran (THF), etc. PO, 1, and 2-butylene oxide is [among these] desirable. These may use two or more sorts together, and a block is [the addition format in concomitant use may be random or ] sufficient as it. It is PO independent addition and random addition of PO and BO preferably, and is PO independent addition especially preferably.

[0019] As a catalyst used for the above-mentioned alkylene oxide addition, it is good with the well-known catalyst usually used, and an alkali catalyst [the hydroxide of alkali metal, such as KOH, NaOH, CsOH, and calcium(OH)<sub>2</sub>, or alkaline earth metal] etc., for example, a hydroxide, oxides (oxide of alkali metal, such as K<sub>2</sub>O, CaO, and BaO, or alkaline earth metal etc.), alkali metal (Na, K, etc.) and the hydrides (NaH, KH, etc.) of these and amines (triethylamine, trimethylamine etc.) be mentioned. When \*\*\*\*\* (ing) THF independent addition or THF, and other alkylene oxide Furthermore, Lewis acid and those complex [for example, BF<sub>3</sub> ether complex, of BF<sub>3</sub>, BCl<sub>3</sub>, AlCl<sub>3</sub>, FeCl<sub>3</sub>, and SnCl<sub>4</sub> grade, BF<sub>3</sub> tetrahydrofuran complex ], (BF<sub>3</sub>, THF) H<sub>2</sub> - proton acid [such as SO<sub>4</sub> and HClO<sub>4</sub> ], - perchlorate [of alkali metal, such as KClO<sub>4</sub> and NaClO<sub>4</sub> ], - the perchlorate of metals other than [said ] perchlorate/aluminum

http://www4.ipdl.ncipi.go.jp/cgi-bin/tran\_web.cgi.ejje

2005/11/21



[(OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>q</sub>]/[(OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>] はランダム結合である。 qが2-8のとき

k, m, n, p, and R<sup>2</sup> of \*\* Even if the same, you may differ.]

[0005]

[Embodiment of the Invention] In the general formula (1) showing the polyether (E) of this invention, R<sup>1</sup> is the residue excluding q OH radicals from the fatty alcohol of q \*\* of carbon numbers 1-8, and a straight chain or the aliphatic hydrocarbon radical of branching is mentioned. q is the integer of 1-8. The viscosity of (E) goes up and is not desirable if q exceeds 8.

Moreover, if the carbon number of R<sup>1</sup> exceeds 8, water solubility will worsen. A straight chain or the univalent aliphatic hydrocarbon radical of branching among R<sup>1</sup> the residue excluding the OH radical from univalent fatty alcohol - corresponding - an alkyl group (a methyl group -) An ethyl group, n- and an iso-propyl group, n-, iso-, sec-, and tert-butyl, unsaturated hydrocarbon radicals (an alkenyl radical or an alkynyl group -) of cis- or trans-, such as a pentyl radical and a hexyl group For example, an ethenyl radical, 1-, 2- and an iso-propenyl radical, a butenyl group, a cutting-pliers nil radical, a hexenyl radical, an octenyl group, etc. are mentioned.

[0006] As a straight chain or a divalent aliphatic hydrocarbon radical of branching, the residue - excluding two OH radicals from aliphatic series diol is mentioned, as aliphatic series diol - for example, saturation aliphatic series diol (ethylene glycol -) Propylene glycol, 1, and 4- and 1, 2-butanediol, neopentyl glycol, 1,6-hexanediol, 1, and 2- and 1, 8-octanediol, 3-methyl-1,5-pentanediol, 2 and 2, 4-trimethyl-1, 3-pentanediol, Partial saturation aliphatic series diols (2-butene-1, 4-diol, 3-methyl-3-butene-1, 2-diol, etc.), such as 2 and 2-dimethyl-1,3-propanediol and 2, 5-dimethyl hexane-2, and 5-diol, etc. are mentioned.

[0007] As a straight chain or a trivalent aliphatic hydrocarbon radical of branching, the residue excluding three OH radicals from aliphatic series triol is mentioned, as aliphatic series triol - for example, saturation aliphatic series triol (a glycerol -) 1, 2, 3-butane triol, 1 and 2, 3-pentanetriol, 2-methyl-1, 2, 3-propanetriol, 2-methyl-2, 3, 4-butanetriol, 2-ethyl-1, 2, 3-butanetriol, 2 and 3, 4-pentanetriol, 2, 3, 4-hexanetriol, 2, 4-dimethyl-2, 3, 4-pentanetriol, A pentamethyl glycerol, 1 and 2, 4-butanetriol, 1 and 2, 4-pentanetriol, Partial saturation aliphatic series triol (2-hexene-1, 4, 5-triol, 3-hexene-1, 2, 5-triol, etc.), such as trimethylolathane and trimethylol propane, etc. is mentioned.

[0008] As a straight chain or an aliphatic hydrocarbon radical of 4-8 \*\* of branching, the residue excluding all the OH radicals from the aliphatic series polyol of 4-8 \*\* is mentioned. As aliphatic series polyol of 4-8 \*\*, alkane polyol and its intramolecular or intermolecular dehydrates (pentaerythritol, a sorbitol, xylitol, a mannitol, sorbitan, diglycerol, etc.), a saccharide, and its derivatives (a glucose, a mannose, a fructose, methyl glucoside, etc.) are mentioned, for example.

[0009] An aliphatic hydrocarbon radical (namely, residue excluding all the OH radicals from fatty alcohol) 1- trivalent, especially 1- divalent is desirable among these R<sup>1</sup>. Therefore, the value of q is also desirable, and is desirable to 1-3, and a pan, and it is 1-2.

[0010] R<sup>2</sup> in said general formula (1) is the straight chain of H or carbon numbers 1-8, or the alkyl group of branching. As an alkyl group, a methyl group, an ethyl group, n- and an iso-propyl group, n-, iso-, sec- and tert-butyl, a heptyl radical, a hexyl group, a pentyl radical, and an octyl radical are mentioned, for example, H and a with a carbon number of three or less alkyl group are [among these] desirable, they are H and a methyl group still more preferably, and is H especially preferably. Water solubility worsens that a carbon number is nine or more.

[0011]

一般式 (1) における



[(OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>q</sub>]/[(OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>] はEO単位とPO単位のランダム結合

It is a part. If EO unit and PO unit are carrying out block association, cold-temperature fluidity

http://www4.ipdl.ncipi.go.jp/cgi-bin/tran\_web.cgi.ejje

2005/11/21

(ClO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> of alkaline earth metal, such as calcium (ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> and Mg (ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, etc. is mentioned. They are KOH, NaOH, CsOH, and BF<sub>3</sub> ether complex and BF<sub>3</sub> and THF preferably among these catalysts.

[0020] When carrying out alkyl ether-ization, it can manufacture by making an alkylene oxide addition product react to the bottom of existence of alkali (hydroxide of alkali metal, such as KOH, NaOH, and CsOH, etc.) with alkyl halide (carbon numbers 1-8). The alkyl group of carbon numbers 1-8 is the same as said R<sup>2</sup>. As for the amount of alkyl halide, 1 / 1 - 5/1, especially 1.2 / 1 - 4/1 are desirable to the hydroxyl group of an alkylene oxide addition product at equivalent ratio. Moreover, as for the addition of alkali, 1 / 1 - 10/1, especially 1.2 / 1 - 5/1 are desirable to the hydroxyl group of an alkylene oxide addition product at equivalent ratio.

[0021] Although the lubricant of this invention is usable even when it has good lubricity and it is independent, as occasion demands, it can add additives, such as an antioxidant, an extreme pressure additive, a rust-proofer, a defoaming agent, and an emulsifier, can dilute them with water, and can be used as a lubricant constituent of an emulsion mold, a soluble mold, and a solution mold. These additives may use two or more sorts together.

[0022] As an anti-oxidant, phenolic antioxidant [2, 4-dimethyl-6-tert-butylphenol, 4, and 4-butylidenebis (6-tert-butyl metacresol) etc.] for example, ] amine system anti-oxidant (for example, phenyl-alpha-naphthylamine, phenyl-beta-naphthylamine, etc.), dialkyl (carbon numbers 1-36) dithiophosphate zinc; diaryl (carbon numbers 2-36) dithiophosphate zinc; organic sulfide; organic SERENADO etc. is mentioned.

[0023] As an extreme pressure additive - a lead soap (naphthenic-acid lead etc.); sulfur compound (sulfuration fatty acids, such as sulfuration oleic acid, -) Sulfuration fatty acid ester, a sulfuration SUPAMU oil, a sulfuration terpene, dibenzyl die sulfide. The amine salt or alkali-metal salt of an alkythio propionic acid of carbon numbers 8-24, ; such as an amine salt or an alkali-metal salt of an alkythio glycolic acid of carbon numbers 8-24, - a chlorine compound (chlorination stearin acid -) ; phosphorus compounds (tricresyl phosphate -), such as chlorinated paraffin and chloro naphtha xanthate Tributyl phosphate, tricresyl phosphite, n-BUCHIRUJI-n-octyl phosphinate, di-n-butyl dihexyl phosphonate, G n-buthylphenyl phosphonate, a dibutyl phosphoro friend date, amine dibutyl phosphate, etc. - etc. - it is mentioned.

[0024] As a rust-proofer - the organic amine (fatty amine -) of carbon numbers 2-36 For example, a butylamine, an octyl amine, a lauryl amine, an oleyl amine; An alicyclic amine. For example, cyclohexylamine; Heterocyclic amine, for example, morpholine; alkanolamine. For example, monoethanolamine, triethanolamine, isopropanolamine, N-dimethylamino ethanolamine, alkylene oxide (carbon numbers 2-4 of alkylene group) adduct [of organic amines, such as isopropanolamine, ]; (PO or a 1-10-mol addition product of EO(s) of the above-mentioned amine etc.) - the aliphatic carboxylic acid and the amide of carbon numbers 6-36 (a caprylic acid, a lauryl acid, and nonic acid -) dibasic acids (an azelaic acid -) of the; carbon numbers 6-24, such as a decanoic acid, oleic acid, and oleylamine alkenyl succinic acids, such as a sebacic acid, dodecanoic acid, and dimer acid, and amide of the; carbon numbers 6-36 (an OKUTE nil succinic acid -); aromatic carboxylic acid (a benzoic acid -), such as a dodecyl succinic acid, a PENTA decenyl succinic acid, and an OKUTE nil succinic acid amide ; such as a p-tert butyl benzoic acid and a nitro benzoic acid, - the amine salts (caprylic-acid triethanolamine salt etc.) of these carboxylic acids, or an alkali-metal salt (caprylic-acid caesium -); cyclohexylamine night light [such as a sebacic-acid potassium, ]; - benzotriazole; - mercaptobenzothiazole; - N N - JISARI dust DIN -1, 2-diaminopropane; alizarin, etc. are mentioned. In addition, the aliphatic carboxylic acid and the amide of carbon numbers 6-36, alkyl succinic acid, and amide of carbon numbers 8-36 also have a function as an oiliness improver.

[0025] Polyorganosiloxanes (for example, poly dimethylsiloxane etc.) etc. are mentioned as a defoaming agent.

[0026] As an emulsifier, anion activators, such as nonionic surface active agent; petroleum sulfonate, such as polyoxyethylene (polymerization degree 4-20) monoalkyl ether (carbon numbers 8-22 of an alkyl group), and an alkyl (carbon numbers 5-36) benzenesulfonic acid alkali-metal salt, are mentioned.

http://www4.ipdl.ncipi.go.jp/cgi-bin/tran\_web.cgi.ejje

2005/11/21

BEST AVAILABLE COPY

[0027] The content of the lubricant which consists of (E) is 10 - 50 mass % preferably [ it is desirable and ] to 5 - 90 mass % and a pan among the lubricant constituent of this invention. the content of water -- desirable -- below 95 mass % -- further -- desirable -- ten to 90 mass % -- it is 20 to 80 mass % especially preferably. The contents in the case of using an antioxidant are 0.0001 to 2 mass %, especially 0.001 - 1% preferably. The content in the case of using an extreme pressure additive is below 5 mass % still more preferably below 10 mass % preferably. The content in the case of using a rust-proofer is one to 20 mass % still more preferably below 25 mass % preferably. 1000 ppm or less of contents in the case of using a defoaming agent are 10-500 ppm still more preferably. The content in the case of using an emulsifier is below 20 mass % still more preferably below 25 mass % preferably.

[0028] The lubricant or the lubricant constituent of this invention can be suitably used as the metalworking fluid used for processing of polish of cutting oil, grinding fluid, a sliding-surface lubricating oil, rolling oil, a drawing oil, a press oil, a forging oil, an aluminum disk, and a silicon wafer, cutting, etc., and base oil used for lubricating oils, such as water-glycol system hydraulic oil, at a list.

[0029] The lubricant or the lubricant constituent of this invention is used diluting it with water as occasion demands (they are ten to 200 times for example, at mass criteria), when using it as metalworking fluid and lubricant. It is desirable that dilute and the content of (E) uses especially so that the content of 0.5 - 3 mass % (especially one to 2 mass %) and a rust-proofer may become 0.2 - 2 mass % (especially 0.5 to 1 mass %).

[0030]

[Example] Although the following examples explain this invention to a detail, this invention is not limited to this. In addition, unless it mentions specially, the section in a sentence expresses the mass section and % expresses mass %. The test method is as follows.

(1) When the appearance was homogeneity transparency by observing the appearance in 25 degrees C of 2% water solution of lubricant, and water-soluble water solubility was water-soluble O and except it, it was judged to be x.

(2) coefficient of friction [ in / using an oscillating friction abrasion tester ( SRV tester by the OPUCHI mall company ) / in lubricative lubricity / the point contact (200Ns of loads) of a shot and a plane steel disk ], and a shot -- it evaluated by observing the upper diameter of an abrasion. A test condition is shown below.

Evaluation of (adjustment of test fluid) lubricity was carried out with the lubricant undiluted solution and the mixed water solution of 0.5% of 2% caprylic-acid triethanolamine salts of lubricant. In addition, the below-mentioned whippability and an oil separability trial were carried out in 2% water solution of lubricant.

(lubrication sex-test condition) amplitude: -- 2mm vibration frequency: -- 50Hz temperature: -- 30-degree-C time amount: -- coefficient-of-friction during 10 minutes: -- average oil film piece [ for / time amount / 10 minutes ]: -- the condition that coefficient of friction (mu) started was seen.

O: x: Make (mu stability), \*\*: Be (mu a little fluctuation), and be (mu fluctuation size).

The diameter of an abrasion: It is the wear diameter (mm) of a shot (SUJ-2) 10mm.

[0031] (3) Whippability whippability is JIS. K2518 Petroleum product-lubricating oil-foaming test method. It carried out by having applied correspondingly, and blew in as the foaming capacity, just behind an air entrainment, and the capacity of the bubble 5 minutes after a halt was measured.

(4) Oil separability oil separability read the capacity of the separated oil layer and a cream layer 5 minutes after putting 90ml and 10ml (DINA way 68. COSMO OIL make) of sliding-surface oils into 100ml measuring cylinder with a stopper and putting test fluid on it gently after a shaking for 30 seconds. [0032] \*\* # was taught to the example of manufacture 1 glass autoclave for the methanol 32 section (one mol) and the KOH0.6 section, and the PO261 section (nine mols) was dropped over 10 hours at 110 degrees C from the proof-pressure dropping funnel. Then, it was made to react until a pressure was balancing at 130 degrees C. Then, the EO1000 section (22.7 mols) and the PO1000 section (17.2 mols) were dropped at 125 degrees C, and it reacted until the pressure was balancing at this temperature. Then, the dropping reaction of the PO261 section (nine mols) was further carried out at 110 degrees C, and it reacted until the pressure

http://www4.ipdl.ncipi.go.jp/cgi-bin/tran\_web.cgi.ejie

2005/11/21

JP.2002-226879.A [DETAILED DESCRIPTION]

7/8 ページ

[0039] The methanol 32 section (one mol) and the KOH0.2 section are taught to an example of comparison manufacture 4 glass autoclave, and a proof-pressure dropping funnel to the PO174 section (three mols) was made for the EO308 section (seven mols) and the PO406 section (seven mols) to be dropped over 5 hours after dropping over 2 hours at 130 degrees C by 100 degrees C, and to react until it became a pressure balance at this temperature. Then, the PO174 section (#3 mol) is dropped from a dropping funnel, and it was made to react until it became a pressure balance. Reduced pressure dehydration was processed and carried out by the adsorption treatment agent after cooling, and three mol of PO(s) of a methanol, and PO(s) [ seven mol of EO(s) and seven mol of PO(s) ] random and the block adduct 1085 section (E'4) of four mol of PO(s) were obtained.

[0040] The 300 sections (0.05 mols) and the KOH2.25 section are taught to an example of comparison manufacture 5 glass autoclave for EO and PO random addition product (mass ratios 60/40; number average molecular weight 6000), and the EO264 section (six mols) and the PO232 section (four mols) are dropped over 5 hours at 130 degrees C from a proof-pressure dropping funnel, and it was made to react until it became a pressure balance at this temperature. Then, after carrying put the dropping reaction of the PO404 section (seven mols) from the dropping funnel and becoming a pressure balance, reduced pressure dehydration was cooled and carried out and the random of 201.8 mol of EO(s) and 121.4 mol of PO(s) and the block adduct 1182 section (E'5) of 140 mol of PO(s) were obtained.

[0041] - (E'4) was used as the lubricant of examples 1-4, the examples 1-5 (E1) of a comparison, examples 1-4 - (E'1) (E'5) the examples 1-5 of a comparison. The result of Mw, HLB, the oil film piece under a 200 Ns (an undiluted solution and 2 mass % water solution) load, coefficient of friction and the diameter of an abrasion, the pour point, water solubility, whippability, and an oil separability trial is shown in Tables 1 and 2.

[0042]

[Table 1]:

実 施 例		1	2	3	4	
潤 滑 剤		E1	E2	E3	E4	
重量平均分子量		2600	3300	3600	2360	
H L B		9.5	11.5	12.5	10.2	
潤滑性	200N	油膜切れ	○	○	○	○
		摩擦係数	0.120	0.105	0.100	0.115
		摩擦係数(μm)	0.492	0.480	0.474	0.500
	2%水溶液	油膜切れ	○	○	○	○
		摩擦係数	0.120	0.113	0.105	0.122
		摩擦係数(mm)	0.542	0.530	0.503	0.545
	流動点 (℃)		<0	<0	<0	<0
	水溶性		○	○	○	○
泡立ち性(直後→5分後) ml		0→0	20→0	0→0	10→0	
乳化分離性(乳化層→4層) ml		10→0	10→0	10→0	9.5→0	

[0043]

http://www4.ipdl.ncipi.go.jp/cgi-bin/tran\_web.cgi.ejie

2005/11/21

was balancing. After cooling, KYO WORD 600 made from adsorption treatment agent [Consonance Chemical industry, and KYO WORD 1000. Suppose that it is the same as that of the following.], Reduced pressure dehydration was come out, processed, filtered and carried out, and nine mol of PO(s) of a methanol, and PO(s) [ 22.7 mol of EO(s) and 17.2 mol of PO(s) ] random and the block-adduct 2522 section (E1) of nine mol of PO(s) were obtained.

[0033] The hexylene glycol 118 section (one mol) and the powdered KOH7.5 section were taught to the example of manufacture 2 glass autoclave, and the EO1496 section (34 mols) and the PO522 section (nine mols) were dropped at 125 degrees C from the proof-pressure dropping funnel. Then, after making it react until it became a pressure balance at this temperature, further, the PO986 section (17 mols) was made dropped at the temperature of 110 degrees C, and it reacted until it became a pressure balance at this temperature. After cooling, processing filtration was carried out, reduced pressure dehydration was carried out by the adsorption treatment agent, and the random of 34 mol of EO(s) of hexylene glycol and nine mol of PO(s) and the block adduct 3090 section (E2) of 17 mol of PO(s) were obtained.

[0034] The glycerol 92 section and the powder KOH10 section were taught to the example of manufacture 3 glass autoclave, and the EO1760 section (40 mols) and the PO986 section (17 mols) were dropped at 125 degrees C from the proof-pressure dropping funnel. Then, the PO696 section (12 mols) is made dropped at 110 degrees C, and it was made to react at this temperature further, after making it react until it becomes a pressure balance at this temperature until it became a pressure balance. After cooling, processing filtration was carried out, reduced pressure dehydration was carried out by the adsorption treatment agent, and the random of 40 mol of EO(s) of a glycerol and 17 mol of PO(s) and the block adduct 3503 section (E3) of 12 mol of PO(s) were obtained.

[0035] The ethylene glycol 62 section (one mol) and the powder KOH7.5 section are taught to an example of manufacture 4 glass autoclave, and the EO880 section (20 mols) and the PO870 section (15 mols) are dropped at the temperature of 125 degrees C from a proof-pressure dropping funnel, and it was made to react until it became a pressure balance at this temperature. Then, the 1 and 2-butylene oxide 216 section (three mols) and the PO232 section (four mols) are dropped from a dropping funnel, and it was made to react until it became a pressure balance at the temperature of 110 degrees C. After cooling, processing filtration was carried out, reduced pressure dehydration was carried out by the adsorption treatment agent, and the random of 20 mol of EO(s) of ethylene glycol and 15 mol of PO(s) and the block adduct 2234 random section (E4) of three mols of butylene oxide and four mol of PO(s) were obtained.

[0036] The polyethylene-glycol (number average molecular weight 2000) 200 section (0.1 mols) and the powder KOH0.75 section are taught to an example of comparison manufacture 1 glass autoclave, and the PO300 section (5.2 mols) is dropped at the temperature of 110 degrees C from a proof-pressure dropping funnel, and it was made to react until it became a pressure balance at this temperature. After cooling, processing filtration was carried out, reduced pressure dehydration was carried out by the adsorption treatment agent, and the PO block adduct 493 section (E'1) of a polyethylene glycol was obtained.

[0037] The n-butanol 74 section (one mol) and the KOH4.8 section were taught to the example of comparison manufacture 2 glass autoclave, and the mixture of the EO915.2 section (20.8 mols) and the PO916.4 section (15.8 mols) was dropped over 15 hours at 110 degrees C from the proof-pressure dropping funnel. Then, at 130 degrees C, it was made to react for 10 hours and cooled. Reduced pressure dehydration was processed, filtered and carried out by the adsorption treatment agent after cooling, and the 15.8-mol random addition product 1888 of 20.8 mol [ of EO(s) of n-butanol ]/PO(s) section (E'2) was obtained.

[0038] The polypropylene-glycol (number average molecular weight 1750) 1750 section (one mol) and the KOH0.7 section were taught to the example of comparison manufacture 3 glass autoclave, and the EO117 section (2.7 mols) was dropped over 2 hours at 130 degrees C from the proof-pressure dropping funnel. Then, at 130 degrees C, it was made to react for 4 hours and cooled. Reduced pressure dehydration was processed, filtered and carried out by the adsorption treatment agent after cooling, and the 2.7 mol addition product 1849 of EO(s) section (E'3) of a polypropylene glycol was obtained.

http://www4.ipdl.ncipi.go.jp/cgi-bin/tran\_web.cgi.ejie

2005/11/21

JP.2002-226879.A [DETAILED DESCRIPTION]

8/8 ページ

[Table 2]

比 較 例		1	2	3	4	5	
潤 滑 剤		E' 1	E' 2	E' 3	E' 4	E' 5	
重量平均分子量		5250	1970	1980	1150	25700	
H L B		10.3	11.3	10.6	7.7	9.7	
潤滑性	200N 2%水溶液	油膜切れ	○	○	△	△	○
		摩擦係数	0.106	0.100	0.125	0.130	0.110
		摩擦係数 (mm)	0.475	0.460	0.554	0.562	0.482
	200N	油膜切れ	○	△	×	×	○
		摩擦係数	0.120	0.120	0.135	0.132	0.15
		摩擦係数 (mm)	0.546	0.530	0.721	0.701	0.520
流動点 (℃)		20	<0	15	<0	0	
水溶性		○	○	○	×	○	
泡立ち性 (直後→5分後) ml		10→0	35→10	95→20	10→0	120→55	
乳化分離性 (乳化層→4層) ml		10→0	7→0.5	8→0	10→0	3→2	

[0044] All of examples 1-4 using the polyether system lubricant of this invention are water solubility, and excellent in respect of a fluidity, lubricity (an undiluted solution and 2 mass % water solution), whippability, and oil separability. The examples 2, 3, and 5 of a comparison have inadequate oil separability to it. Moreover, the examples 2, 3, and 4 of a comparison have the inadequate lubricity in a water solution, and the examples 2, 3, and 5 of a comparison are inferior to an example also in whippability. The example 1 of a comparison is highly inferior in the pour point by handling nature.

[0045]

[Effect of the Invention] Since the polyether system lubricant and the lubricant constituent of this invention are excellent in a fluidity, oil separability, lubricity, and low-foaming property, they are very suitable as the metalworking fluid used for processing of polish, cutting, etc. of cutting oil, a sliding-surface lubricating oil, rolling oil, a drawing oil, a press oil, a forging oil, an aluminum disk, and a silicon wafer, and base oil for lubricating oils used for drainage system lubricating oils, such as water-glycol system hydraulic oil, at a list.

[Translation done.]

http://www4.ipdl.ncipi.go.jp/cgi-bin/tran\_web.cgi.ejie

2005/11/21

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-226879

(P2002-226879A)

(43) 公開日 平成14年8月14日 (2002.8.14)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	ターミナル (参考)
C 1 0 M 107/34		C 1 0 M 107/34	4 H 1 0 4
145/36		145/36	
173/02		173/02	
// C 1 0 N 20:00		C 1 0 N 20:00	Z
20:04		20:04	
審査請求 有 請求項の数 4 O L (全 8 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号 特願2001-363300 (P2001-363300)  
(22) 出願日 平成13年11月28日 (2001. 11. 28)  
(31) 優先権主張番号 特願2000-366137 (P2000-366137)  
(32) 優先日 平成12年11月30日 (2000. 11. 30)  
(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000002288  
三洋化成工業株式会社  
京都府京都市東山区一橋野本町11番地の1  
(72) 発明者 今井 勇一  
京都市東山区一橋野本町11番地の1 三洋  
化成工業株式会社内  
(72) 発明者 岡本 毅  
京都市東山区一橋野本町11番地の1 三洋  
化成工業株式会社内  
Fターム (参考) 4H104 AA01Z CB14A CB14C EA01A  
EA03A EB08 EB09 EB10  
EB13 EB14 LA01 LA09 PA01  
PA05 PA22 PA23 QA01 RA01

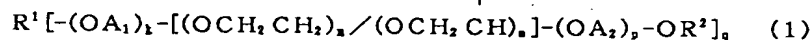
(54) 【発明の名称】 潤滑剤

(57) 【要約】

【課題】 流動性、潤滑性、低起泡性およびオイル分離性に優れた水溶性の潤滑剤を提供する。

\*

【解決手段】 下記一般式 (1) で表され、HLBが8.5以上であり、かつ重量平均分子量が1,000~10,000であるポリエーテルを含有する潤滑剤



[式中、R<sup>1</sup>は炭素数1~8のq個の脂肪族アルコールからq個のOH基を除いた残基、R<sup>2</sup>はHまたは炭素数1~8のアルキル基、A<sub>1</sub>およびA<sub>2</sub>は炭素数が3または4の1種以上のアルキレン基である。kは0または1以

上の整数、mおよびnは1以上の整数であり、m+nは10以上である。pは1以上の整数、qは1~8の整数である。]

1

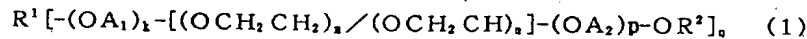
【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記一般式(1)で表され、HLBが8.5以上であり、かつ重量平均分子量が1,000～\*

\*10,000であるポリエーテル(E)を含有する潤滑剤。



|

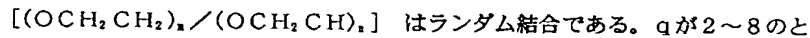


【式中、R<sup>1</sup>は炭素数1～8のq個の脂肪族アルコールからq個のOH基を除いた残基、R<sup>2</sup>はHまたは炭素数1～8のアルキル基、A<sub>1</sub>およびA<sub>2</sub>は炭素数が3または4の1種以上のアルキレン基である。kは0または1以※10

※上の整数、mおよびnは1以上の整数であり、m+nは10以上である。pは1以上の整数、qは1～8の整数である。



|



きのk、m、n、pおよびR<sup>2</sup>は同じでも異なっているもよい。】

【請求項2】 ポリオキシアルキレン鎖中のオキシエチレン単位(OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>単位)の含量が30～90モル%である請求項1記載の潤滑剤。

【請求項3】 R<sup>1</sup>が1～3個の脂肪族アルコールの残基である請求項1または2記載の潤滑剤。

【請求項4】 請求項1～3いずれか記載の潤滑剤と、水、酸化防止剤、極圧添加剤、防錆剤、消泡剤、乳化剤から選ばれる1種以上の添加剤からなる潤滑剤組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明はポリエーテル系潤滑剤に関する。さらに詳しくは、流動性、潤滑性、低起泡性、オイル分離性に優れたポリエーテル系水溶性潤滑剤に関する。

【0002】

【従来の技術】切削油、摺動面潤滑油、圧延油、引き抜き油、プレス油、鍛造油、アルミディスクおよびシリコンウエハの研磨・切断などの加工に用いる金属加工油、並びに水-グリコール系作動油等の水系潤滑油に用いられる基剤は、水溶性、潤滑性が要求される。従来、水溶性ポリエーテル系の基剤は、水への溶解性を上げるためにオキシエチレン単位(以後EO単位と略記)を導入し★

★水溶性化を行い、潤滑性を満たすために分子量が2000以上のものが良好とされている。しかし、EO単位が100モル%のポリエーテルは、分子量が1000を超えると流動性が乏しくなり、ハンドリング性が困難である。また、オキシプロピレン単位(以後PO単位と略記)とEO単位とのブロック共重合体も、分子量が2500以上になると固状となる。EO単位とPO単位がランダムに結合したポリエーテルは、分子量が大きくても液状となるが、泡立ちがあり、混入してくる鉱物油系の摺動面油との分離性が悪いという問題がある。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】本発明は流動性、潤滑性、低起泡性およびオイル分離性に優れた潤滑剤を提供することを目的とする。

【0004】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記の問題点に鑑み、鋭意検討した結果、本発明に到達した。即ち、本発明は、下記一般式(1)で表され、HLBが8.5以上であり、かつ重量平均分子量が1,000～10,000であるポリエーテル(E)を含有する潤滑剤；ならびにこの潤滑剤と、水、酸化防止剤、極圧添加剤、防錆剤、消泡剤、乳化剤から選ばれる1種以上の添加剤からなる潤滑剤組成物である。



|

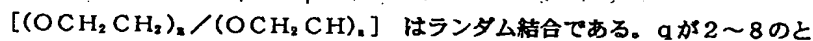


【式中、R<sup>1</sup>は炭素数1～8のq個の脂肪族アルコールからq個のOH基を除いた残基、R<sup>2</sup>はHまたは炭素数1～8のアルキル基、A<sub>1</sub>およびA<sub>2</sub>は炭素数が3または4の1種以上のアルキレン基である。kは0または1以☆

☆上の整数、mおよびnは1以上の整数であり、m+nは10以上である。pは1以上の整数、qは1～8の整数である。



|



きのk、m、n、pおよびR<sup>2</sup>は同じでも異なっているもよい。】

【0005】

50 【発明の実施の形態】本発明のポリエーテル(E)を表

す一般式(1)において、R<sup>1</sup>は炭素数1~8のq個の脂肪族アルコールからq個のOH基を除いた残基であり、直鎖もしくは分岐の脂肪族炭化水素基が挙げられる。qは1~8の整数である。qが8を超えると(E)の粘度が上がり好ましくない。また、R<sup>1</sup>の炭素数が8を超えると水溶性が悪くなる。R<sup>1</sup>のうち、直鎖もしくは分岐の1個の脂肪族炭化水素基は、1個の脂肪族アルコールからOH基を除いた残基に相当し、アルキル基(メチル基、エチル基、n-およびiso-プロピル基、n-, iso-, sec-およびtert-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基など)、cis-もしくはtrans-の不飽和炭化水素基(アルケニル基もしくはアルキニル基、例えば、エテニル基、1-, 2-およびiso-プロペニル基、ブテニル基、ペンチニル基、ヘキセニル基、オクテニル基)などが挙げられる。

【0006】直鎖もしくは分岐の2個の脂肪族炭化水素基としては、脂肪族ジオールから2個のOH基を除いた残基が挙げられる。脂肪族ジオールとしては、例えば、飽和脂肪族ジオール(エチレングリコール#, プロピレングリコール、1, 4-および1, 2-ブタンジオール、ネオペンチルグリコール、1, 6-ヘキサジオール、1, 2-および1, 8-オクタンジオール、3-メチル-1, 5-ペンタンジオール、2, 2, 4-トリメチル-1, 3-ペンタンジオールおよび2, 5-ジメチルヘキサ-2, 5-ジオールなど)、不飽和脂肪族ジオール(2-ブテン-1, 4-ジオール、3-メチル-3-ブテン-1, 2-ジオールなど)などが挙げられる。

【0007】直鎖もしくは分岐の3個の脂肪族炭化水素基としては、脂肪族トリオールから3個のOH基を除いた残基が挙げられる。脂肪族トリオールとしては、例えば、飽和脂肪族トリオール(グリセリン、1, 2, 3-ブタントリオール、1, 2, 3-ペンタントリオール、2-メチル-1, 2, 3-プロパントリオール、2-メチル-2, 3, 4-ブタントリオール、2-エチル- \*

一般式(1)における CH<sub>2</sub>

[(OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>/(OCH<sub>2</sub>CH)]<sub>m</sub> はEO単位とPO単位のランダム結合

部分である。EO単位とPO単位がブロック結合していると低温流動性が悪くなる。

【0012】一般式(1)におけるA1およびA2は炭素数3または4のアルキレン基から選ばれる1種以上であり、例えば1, 2-および1, 3-プロピレン基、1, 2-, 2, 3-, 1, 3-, 1, 4-およびiso-ブチレン基が挙げられる。これらのうち好ましいのは1, 2-プロピレン基、1, 4-ブチレン基である。

【0013】本発明における(E)のHLB値は、通常8.5以上である。好ましくは8.8~17であり、さらに好ましくは9~15である。(E)のHLB値が8.5より小さいと水溶性が悪くなる。なお、HLB値

\* 1, 2, 3-ブタントリオール、2, 3, 4-ペンタントリオール、2, 3, 4-ヘキサントリオール、2, 4-ジメチル-2, 3, 4-ペンタントリオール、ペンタメチルグリセリン、1, 2, 4-ブタントリオール、1, 2, 4-ペンタントリオール、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパンなど)、不飽和脂肪族トリオール(2-ヘキセン-1, 4, 5-トリオール、3-ヘキセン-1, 2, 5-トリオールなど)などが挙げられる。

10 【0008】直鎖もしくは分岐の4~8個の脂肪族炭化水素基としては、4~8個の脂肪族ポリオールからすべてのOH基を除いた残基が挙げられる。4~8個の脂肪族ポリオールとしては、例えば、アルカンポリオールおよびその分子内もしくは分子間脱水物(ペンタエリスリトール、ソルビトール、キシリトール、マンニトール、ソルビタン、ジグリセリンなど)、糖類およびその誘導体(グルコース、マンノース、フルクトース、メチルグルコシドなど)が挙げられる。

20 【0009】これらのR<sup>1</sup>のうち好ましいのは、1~3個、特に1~2個の脂肪族炭化水素基(すなわち脂肪族アルコールからすべてのOH基を除いた残基)である。したがって、qの値も、好ましくは1~3、さらに好ましくは1~2である。

【0010】前記一般式(1)におけるR<sup>2</sup>は、Hまたは炭素数1~8の直鎖もしくは分岐のアルキル基である。アルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、n-およびiso-プロピル基、n-, iso-, sec-およびtert-ブチル基、ヘブチル基、ヘキシル基、ペンチル基、オクチル基が挙げられる。これらのうち好ましいのはHおよび炭素数3以下のアルキル基であり、さらに好ましくはHおよびメチル基であり、特に好ましくはHである。炭素数が9以上であると水溶性が悪くなる。

【0011】

40 は有機概念図に基づく小田式による値であり、その計算方法は、例えば「乳化・可溶化の技術」〔昭和51年、工学図書(株)〕に記載されている。またHLB値を導き出すための有機性値および無機性値については「有機概念図-基礎と応用-」〔昭和59年 三共出版(株)〕記載の無機性基表(昭和49年、藤田らの報告値)を用いて算出できる。

【0014】(E)の重量平均分子量(Mw)〔ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)測定による。以下も同様とする。〕は、1,000~10,000であり、好ましくは2,000~6,000、さらに好ましくは2,300~5,000である。1,000



未満では潤滑性が不良であり、10,000を超えると動粘度が高くなりすぎる。

【0015】一般式(1)におけるkは0または1以上の整数であり、好ましくは0である。m、nおよびpは1以上の整数であり、m+nは10以上である。また、k、m、nおよびpは、上記の(E)の分子量を満たす範囲の整数である。m+nが10未満であると、潤滑性が悪くなる。潤滑性、水溶性の点から、ポリオキシアルキレン鎖中のEO単位の含量(モル%)： $\{m/(k+m+n+p)\} \times 100$  が、30~90、特に35~60となる値であるのが好ましい。EO単位の含量が30モル%以上であると水溶性と潤滑性が良好であり、90モル%以下であるとオイル分離性が良好である。

【0016】(E)を構成するポリオキシアルキレン鎖中のOA<sub>1</sub>単位とOA<sub>2</sub>単位の合計の含量(モル%)： $\{(k+p)/(k+m+n+p)\} \times 100$  は、8~50が好ましく、さらに好ましいのは10~40である。50モル%以下であると水への溶解性が良好であり、8モル%以上であるとオイル分離性が良好である。m/n比は好ましくは35/65~83/17であり、40/60~5/25である。

【0017】一般式(1)で示される化合物の製造法としては、R<sup>1</sup>[-OH]<sub>n</sub>で表される炭素数1~8の1~8価の脂肪族アルコールに、触媒の存在下、通常100~180℃で加圧下に、必要により炭素数3~4のアルキレンオキシドを付加した後、エチレンオキシド(以後EOと略記)およびプロピレンオキシド(以後POと略記)をランダムに付加し、次いで炭素数3~4のアルキレンオキシドを付加させて、R<sup>1</sup>がHの場合の化合物を得る方法などが挙げられる。さらに得られたアルキレンオキシド付加物の末端をアルキルエーテル化して、R<sup>1</sup>がアルキル基の場合の化合物を製造できる。

【0018】上記炭素数3~4のアルキレンオキシドとしては、最初に脂肪族アルコールに付加するもの、EO・POランダム付加後に付加するものの何れも、PO、1,2-, 2,3-および1,3-ブチレンオキシド、イソブチレンオキシド、テトラヒドロフラン(THF)等が挙げられる。これらのうち好ましいのは、PO、1,2-ブチレンオキシドである。これらは2種以上を併用してもよく、併用の場合の付加形式はランダムでもブロックでもよい。好ましくはPO単独付加、及びPOとBOのランダム付加であり、特に好ましくはPO単独付加である。

【0019】上記アルキレンオキシド付加に用いる触媒としては、通常用いられる公知の触媒でよく、アルカリ触媒、例えば、水酸化物[KOH、NaOH、CsOH、Ca(OH)<sub>2</sub>等]のアルカリ金属もしくはアルカリ土類金属の水酸化物等、酸化物(K<sub>2</sub>O、CaO、BaO等のアルカリ金属もしくはアルカリ土類金属の酸化

物等)、アルカリ金属(Na、K等)、およびその水素化物(NaH、KH等)、アミン類(トリエチルアミン、トリメチルアミン等)が挙げられる。THF単独付加、あるいはTHFと他のアルキレンオキシドを共付加重合する場合は、さらに、BF<sub>3</sub>、BCl<sub>3</sub>、AlCl<sub>3</sub>、FeCl<sub>3</sub>、SnCl<sub>4</sub>等のルイス酸およびそれらの錯体[例えばBF<sub>3</sub>エーテル錯体、BF<sub>3</sub>・テトラヒドロフラン錯体(BF<sub>3</sub>・THF)]；H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>、HClO<sub>4</sub>などのプロトン酸；KClO<sub>4</sub>、NaClO<sub>4</sub>などのアルカリ金属の過塩素酸塩；Ca(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>、Mg(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>などのアルカリ土類金属の過塩素酸塩；Al(ClO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>などの前記以外の金属の過塩素酸塩等が挙げられる。これらの触媒のうち好ましくは、KOH、NaOH、CsOH、BF<sub>3</sub>エーテル錯体およびBF<sub>3</sub>・THFである。

【0020】アルキルエーテル化をする場合は、アルキレンオキシド付加物をアルカリ(#KOH、NaOHおよびCsOHなどのアルカリ金属の水酸化物等)の存在下にハロゲン化アルキル(炭素数1~8)と反応させることで製造できる。炭素数1~8のアルキル基は前記R<sup>1</sup>と同じものである。ハロゲン化アルキルの量は、アルキレンオキシド付加物の水酸基に対し、当量比で1/1~5/1、特に1.2/1~4/1が好ましい。また、アルカリの添加量は、アルキレンオキシド付加物の水酸基に対し、当量比で1/1~10/1、特に1.2/1~5/1が好ましい。

【0021】本発明の潤滑剤は、潤滑性が良好であり単独でも使用可能であるが、必要により、酸化防止剤、極圧添加剤、防錆剤、消泡剤および乳化剤などの添加剤を加え、水で希釈して、エマルション型、ソリュブル型およびソリューション型の潤滑剤組成物として使用することができる。これらの添加剤は2種以上を併用してもよい。

【0022】酸化防止剤としては、フェノール系酸化防止剤[例えば2,4-ジメチル-6-tert-ブチルフェノール、4,4-ブチリデンビス(6-tert-ブチルメタクレゾール)等]；アミン系酸化防止剤(例えばフェニル-α-ナフチルアミン、フェニル-β-ナフチルアミン等)；ジアルキル(炭素数1~36)ジチオリン酸亜鉛；ジアリル(炭素数2~36)ジチオリン酸亜鉛；有機硫化物；有機セレンイド等が挙げられる。

【0023】極圧添加剤としては、鉛石けん(ナフテン酸鉛等)；硫黄化合物(硫化オレイン酸などの硫化脂肪酸、硫化脂肪酸エステル、硫化スパーム油、硫化テルペン、ジベンジルダイサルファイド、炭素数8~24のアルキルチオプロピオン酸のアミン塩またはアルカリ金属塩、炭素数8~24のアルキルチオグリコール酸のアミン塩またはアルカリ金属塩等)；塩素化合物(塩素化ステアリン酸、塩素化パラフィン、クロロナフサゼンデート等)；リン化合物(トリクレジルホスフェート、トリ

ブチルホスフェート、トリクレジルホスファイト、*n*-ブチルジ-*n*-オクチルホスフィネート、ジ-*n*-ブチルジヘキシルホスホネート、ジ-*n*-ブチルフェニルホスホネート、ジブチルホスホロアミデート、アミンジブチルホスフェート等)などが挙げられる。

【0024】防錆剤としては、例えば、炭素数2~36の有機アミン(脂肪族アミン、例えば、ブチルアミン、オクチルアミン、ラウリルアミン、オレイルアミン;脂環式アミン、例えばシクロヘキシルアミン;複素環式アミン、例えばモルホリン;アルカノールアミン、例えば、モノエタノールアミン、トリエタノールアミン、イソプロパノールアミン、*N*-ジメチルアミノエタノールアミン、イソプロパノールアミンなど);有機アミンのアルキレンオキサイド(アルキレン基の炭素数2~4)付加体(上記アミンのPOもしくはEO1~10モル付加物など);炭素数6~36の脂肪族カルボン酸とそのアミド(カプリル酸、ラウリル酸、ノナン酸、デカン酸、オレイン酸、オレイルアミドなど);炭素数6~24の二塩基酸(アゼライン酸、セバシン酸、ドデカン酸、ダイマー酸など);炭素数6~36のアルケニルコハク酸とそのアミド(オクテニルコハク酸、ドデセニルコハク酸、ペンタデセニルコハク酸、オクテニルコハク酸アミドなど);芳香族カルボン酸(安息香酸、*p*-tertブチル安息香酸、ニトロ安息香酸など);これらのカルボン酸のアミン塩(カプリル酸トリエタノールアミン塩など)またはアルカリ金属塩(カプリル酸セシウム、セバシン酸カリウムなど);シクロヘキシルアミンナイトライト;ベンゾトリアゾール;メルカプトベンゾチアゾール;*N*,*N'*-ジサリチリデン-1,2-ジアミノプロパン;アリザリンなどが挙げられる。なお、炭素数6~36の脂肪族カルボン酸とそのアミドおよび炭素数6~36のアルケニルコハク酸とそのアミドは、油性向上剤としての機能も有する。

【0025】消泡剤としてはポリオルガノシロキサン(例えばポリジメチルシロキサン等)等が挙げられる。

【0026】乳化剤としては、ポリオキシエチレン(重合度4~20)モノアルキルエーテル(アルキル基の炭素数8~22)などのノニオン界面活性剤;石油スルフォネート、アルキル(炭素数5~36)ベンゼンスルホン酸アルカリ金属塩などのアニオン活性剤が挙げられる。

【0027】本発明の潤滑剤組成物中、(E)からなる潤滑剤の含量は、好ましくは5~90質量%、さらに好ましくは10~50質量%である。水の含量は、好ましくは95質量%以下、さらに好ましくは10~90質量%、特に好ましくは20~80質量%である。酸化防止剤を使用する場合の含量は、好ましくは0.0001~2質量%、特に0.001~1%である。極圧添加剤を使用する場合の含量は、好ましくは10質量%以下、さらに好ましくは5質量%以下である。防錆剤を使用す

る場合の含量は、好ましくは25質量%以下、さらに好ましくは1~20質量%である。消泡剤を使用する場合の含量は、好ましくは1000ppm以下、さらに好ましくは10~500ppmである。乳化剤を使用する場合の含量は、好ましくは25質量%以下、さらに好ましくは20質量%以下である。

【0028】本発明の潤滑剤または潤滑剤組成物は、切削油、研削油、摺動面潤滑油、圧延油、引き抜き油、プレス油、鍛造油、アルミディスクおよびシリコンウエハの研磨、切断などの加工に用いる金属加工油、並びに水-グリコール系作動油等の潤滑油に用いられる基油として好適に用いることができる。

【0029】本発明の潤滑剤または潤滑剤組成物は、金属加工油および潤滑剤として使用する場合、必要により水で希釈(例えば、質量基準で10~200倍)して使用する。特に(E)の含量が0.5~3質量%(特に1~2質量%)、防錆剤の含量が0.2~2質量%(特に0.5~1質量%)となるように希釈して用いるのが好ましい。

【0030】

【実施例】以下の実施例によって本発明を詳細に説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。なお、特記しない限り、文中の部は質量部、%は質量%を表す。試験方法は、以下のとおりである。

(1) 水溶性

水溶性は、潤滑剤の2%水溶液の25℃における外観を観察することにより、外観が均一透明であれば、水溶性○、それ以外であれば×と判断した。

(2) 潤滑性

潤滑性は振動摩擦摩耗試験機(オプチモール社製SRV試験器)を用い、鋼球と平面の鋼円盤との点接触(荷重200N)における摩擦係数および鋼球上の摩耗痕径を観察することにより、評価した。試験条件を下記に示す。

<試験液の調整>潤滑性の評価は、潤滑剤原液、および潤滑剤2%+カプリル酸トリエタノールアミン塩0.5%の混合水溶液で実施した。なお、後述の泡立ち性およびオイル分離性試験は、潤滑剤の2%水溶液で実施した。

<潤滑性試験条件>

振幅: 2mm

振動数: 50Hz

温度: 30℃

時間: 10分間

摩擦係数: 時間10分間の平均

油膜切れ: 摩擦係数( $\mu$ )が立ち上がる状態を見た。

○: なし( $\mu$ 安定)、△: あり( $\mu$ やや変動)、×: あり( $\mu$ 変動大)

摩耗痕径: 10mm鋼球(SUJ-2)の摩耗直径(mm)

## 【0031】(3) 泡立ち性

泡立ち性は、JIS K2518 石油製品-潤滑油-泡立ち試験法 に準じて行い、空気吹き込み直後の泡立ち容量と吹き込み停止5分後の泡の容量を測定した。

## (4) オイル分離性

オイル分離性は、共栓つき100mlメスシリンダーに、試験液を90mlと摺動面油(ダイナウエイ68:コスモ石油製)10mlを入れ、30秒間振とう後、静置して5分後の分離したオイル層とクリーム層の容量を読みとった。

## 【0032】製造例1

ガラス製オートクレーブにメタノール32部(1モル)とKOH0.6部を仕込み、耐圧滴下ロートからPO261部(9モル)を110℃で10時間かけて滴下した。その後、130℃で圧力が平衡になるまで反応させた。続いて、EO1000部(22.7モル)とPO1000部(17.2モル)を125℃で滴下し、同温度で圧力が平衡になるまで反応した。その後、さらにPO261部(9モル)を110℃で滴下反応させ、圧力が平衡になるまで反応した。冷却後、吸着処理剤〔協和化学工業(株)製キョーワード600およびキョーワード1000。以下同様とする。〕で処理し、濾過し、減圧脱水して、メタノールのPO9モル、EO22.7モルとPO17.2モルのランダム、およびPO9モルのブロック付加体2522部(E1)を得た。

## 【0033】製造例2

ガラス製オートクレーブにヘキシレングリコール118部(1モル)と粉末状KOH7.5部を仕込み、耐圧滴下ロートからEO1496部(34モル)とPO522部(9モル)を125℃で滴下した。その後、同温度で圧力平衡になるまで反応させた後、さらに、PO986部(17モル)を温度110℃で滴下させ、同温度で圧力平衡になるまで反応した。冷却後、吸着処理剤で処理し、減圧脱水して、ヘキシレングリコールのEO34モルとPO9モルのランダム、およびPO17モルのブロック付加体3090部(E2)を得た。

## 【0034】製造例3

ガラス製オートクレーブにグリセリン92部と粉末KOH10部を仕込み、耐圧滴下ロートからEO1760部(40モル)とPO986部(17モル)を125℃で滴下した。その後、同温度で圧力平衡になるまで反応させた後、さらに、PO696部(12モル)を110℃で滴下させ、圧力平衡になるまで同温度で反応させた。冷却後、吸着処理剤で処理し、減圧脱水して、グリセリンのEO40モルとPO17モルのランダム、およびPO12モルのブロック付加体3503部(E3)を得た。

## 【0035】製造例4

ガラス製オートクレーブにエチレングリコール62部(1モル)と粉末KOH7.5部を仕込み、耐圧滴下ロ

ートからEO880部(20モル)とPO870部(15モル)を温度125℃で滴下し、同温度で圧力平衡になるまで反応させた。続いて、1,2-ブチレンオキシド216部(3モル)とPO232部(4モル)を滴下ロートから滴下し、温度110℃で圧力平衡になるまで反応させた。冷却後、吸着処理剤で処理し、減圧脱水して、エチレングリコールのEO20モルとPO15モルのランダム、およびブチレンオキシド3モルとPO4モルのランダムのブロック付加体2234部(E4)を得た。

## 【0036】比較製造例1

ガラス製オートクレーブにポリエチレングリコール(数平均分子量2000)200部(0.1モル)と粉末KOH0.75部を仕込み、耐圧滴下ロートからPO300部(5.2モル)を温度110℃で滴下し、同温度で圧力平衡になるまで反応させた。冷却後、吸着処理剤で処理し、減圧脱水して、ポリエチレングリコールのPOブロック付加体493部(E'1)を得た。

## 【0037】比較製造例2

ガラス製オートクレーブにn-ブタノール74部(1モル)とKOH4.8部を仕込み、耐圧滴下ロートからEO915.2部(20.8モル)とPO916.4部(15.8モル)の混合物を110℃で15時間かけて滴下した。その後、130℃で10時間反応させ、冷却した。冷却後、吸着処理剤で処理し、濾過し、減圧脱水して、n-ブタノールのEO20.8モル/PO15.8モルランダム付加物1888部(E'2)を得た。

## 【0038】比較製造例3

ガラス製オートクレーブにポリプロピレングリコール(数平均分子量1750)1750部(1モル)とKOH0.7部を仕込み、耐圧滴下ロートからEO117部(2.7モル)を130℃で2時間かけて滴下した。その後、130℃で4時間反応させ、冷却した。冷却後、吸着処理剤で処理し、濾過し、減圧脱水して、ポリプロピレングリコールのEO2.7モル付加物1849部(E'3)を得た。

## 【0039】比較製造例4

ガラス製オートクレーブにメタノール32部(1モル)とKOH0.2部を仕込み、耐圧滴下ロートからPO174部(3モル)を100℃で2時間かけて滴下後、EO308部(7モル)とPO406部(7モル)を130℃で5時間かけて滴下し、同温度で圧力平衡になるまで反応させた。続いて、PO174部(3モル)を滴下ロートから滴下し、圧力平衡になるまで反応させた。冷却後、吸着処理剤で処理し、減圧脱水して、メタノールのPO3モル、EO7モルとPO7モルのランダム、およびPO4モルのブロック付加体1085部(E'4)を得た。

## 【0040】比較製造例5

ガラス製オートクレーブにEOとPOランダム付加物

(質量比60/40;数平均分子量6000)を300部(0.05モル)とKOH2.25部を仕込み、耐圧滴下ロートからEO264部(6モル)とPO232部(4モル)を130℃で5時間かけて滴下し、同温度で圧力平衡になるまで反応させた。続いてPO404部(7モル)を滴下ロートから滴下反応させ、圧力平衡になった後、冷却し、減圧脱水して、EO201.8モルとPO121.4モルのランダム、およびPO140モルのブロック付加体1182部(E'5)を得た。 \*

\*【0041】実施例1~4、比較例1~5

(E1)~(E4)を実施例1~4、(E'1)~

(E'5)を比較例1~5の潤滑剤とした。Mw、HLB、200N(原液および2質量%水溶液)の荷重下における油膜切れ、摩擦係数および摩耗痕径、流動点、水溶性、泡立ち性、オイル分離性試験の結果を表1および2に示す。

【0042】

【表1】

実 施 例				1	2	3	4
潤 滑 剤				E 1	E 2	E 3	E 4
重量平均分子量				2600	3300	3600	2350
H L B				9.5	11.5	12.5	10.2
潤滑性	原液	200N	油膜切れ	○	○	○	○
			摩擦係数	0.120	0.105	0.100	0.115
			摩耗痕径(mm)	0.493	0.480	0.474	0.500
	2%水溶液	200N	油膜切れ	○	○	○	○
			摩擦係数	0.120	0.113	0.105	0.122
			摩耗痕径(mm)	0.542	0.630	0.503	0.545
流動点 (℃)				<0	<0	<0	<0
水溶性				○	○	○	○
泡立ち性(直後→5分後) ml				0→0	20→0	0→0	10→0
オイル分離性(オイル層-クリ-Al層) ml				10→0	10→0	10→0	9.5→0

【0043】

【表2】

比較例				1	2	3	4	5
潤滑剤				E' 1	E' 2	E' 3	E' 4	E' 5
重量平均分子量				5250	1970	1980	1150	25700
H L B				10.3	11.3	10.6	7.7	9.7
潤滑性	原液	200N	油膜切れ	○	○	△	△	○
			摩擦係数	0.106	0.100	0.125	0.130	0.110
			摩耗痕径(mm)	0.475	0.460	0.554	0.562	0.482
	2%水溶液	200N	油膜切れ	○	△	×	×	○
			摩擦係数	0.120	0.120	0.135	0.132	0.115
			摩耗痕径(mm)	0.546	0.530	0.721	0.701	0.520
	流動点 (℃)			20	<0	15	<0	0
	水溶性			○	○	○	×	○
	泡立ち性(直後→5分後) ml			10→0	35→10	95→20	10→0	120→55
オイル分離性(オイル層-クリーム層) ml			10→0	7→0.5	6→0	10→0	3→2	

【0044】本発明のポリエーテル系潤滑剤を用いた実施例1～4のいずれも、水溶性であり、流動性、潤滑性（原液および2質量%水溶液）、泡立ち性、オイル分離性の点で優れている。それに対して、比較例2、3および5はオイル分離性が不十分である。また、比較例2、3および4は水溶液での潤滑性が不十分であり、比較例2、3および5は泡立ち性も実施例に劣る。比較例1は流動点が高くハンドリング性で劣る。

\*【0045】

【発明の効果】本発明のポリエーテル系潤滑剤および潤滑剤組成物は、流動性、オイル分離性、潤滑性、低泡性に優れているため、切削油、摺動面潤滑油、圧延油、引き抜き油、プレス油、鍛造油、アルミディスクおよびシリコンウエハの研磨・切断などの加工に用いる金属加工油、並びに水-グリコール系作動油等の水系潤滑油に用いられる潤滑油用基油として極めて好適である。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.<sup>7</sup>

識別記号

F I

ターマコード(参考)

C 1 0 N 30:00

C 1 0 N 30:00

A

30:02

30:02

30:06

30:06

30:10

30:10

30:12

30:12

30:18

30:18

40:02

40:02

40:08

40:08

40:24

40:24

Z